

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-522898

(P2001-522898A)

(43) 公表日 平成13年11月20日 (2001.11.20)

| (51) Int. Cl. | 識別記号 | F I | 子コード (参考) |
|---------------|-------|-------------|-------------|
| C08L 79/00 | | C08L 79/00 | A 4 J 0 0 2 |
| C09D 5/24 | | C09D 5/24 | 4 J 0 3 8 |
| H01B 13/00 | 5 0 1 | H01B 13/00 | 5 0 1 Z |
| | 5 0 3 | | 5 0 3 C |
| / C09D 179/00 | | C09D 179/00 | |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-519800(P2000-519800)
 (36) (22) 出願日 平成10年10月30日 (1998.10.30)
 (35) 翻訳文提出日 平成12年5月8日 (2000.5.8)
 (36) 国際出願番号 PCT/GB98/03241
 (37) 国際公開番号 WO99/24991
 (37) 国際公開日 平成11年5月20日 (1999.5.20)
 (31) 優先権主張番号 9723454, 5
 (32) 優先日 平成9年11月7日 (1997.11.7)
 (33) 優先権主張国 イギリス (GB)
 (31) 優先権主張番号 9801159, 6
 (32) 優先日 平成10年1月21日 (1998.1.21)
 (33) 優先権主張国 イギリス (GB)

(71) 出願人 コーニング コミュニケーションズ リミ
 テッド
 CORNING COMMUNICATI
 ONS LIMITED
 イギリス国 エルセ 1アールゼット メ
 ーシーサイド ウィストン フォローズ
 ウェイ ウィストン エンタープライズ
 パーク (所在地なし)
 (72) 発明者 アダムス、フィリップ、ノーマン
 イギリス国 ディーエイチ1 2ビービー
 ダーラム ハイ シンクリフィー クオ
 リティ ストリート 1
 (74) 代理人 弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性ポリマー組成物

(57) 【要約】

コーティング、フィルムおよび繊維の調製に用いる流動性導電性ポリマー混合物であって、塩基型のポリアニリン (好ましくはエメラルド塩基型) に基づく伝導ポリマー混合物である。これを、少なくとも1個のスルホン酸基の他に第二の水素結合官能基を有するスルホン酸で処理し、pKaが4、5以下で、かつスルホン酸のpKaよりもかなり高いpKa (より弱性) を有する酸性溶媒に分散させる。官能スルホン酸は溶解剤として作用するとともにドーパントとして作用し、酸性溶媒中で高濃度の固体混合物を形成させ (従来のNMPを用いた場合の最高約10%と比較し、約15%w/v)、該混合物で溶媒を抽出し (例えば、蒸気ストレンジ法)、低濃 (および高濃) 加工可能なフィルムおよび繊維を得る。望ましいスルホン酸は2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸 (AMPSA) またはそのオリゴマーであり、望ましい酸性溶媒はジクロロ酢酸である。該混合物は、アセトン、メチルイソブチルケトンまたは酢酸ブチルである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 コーティング、フィルムおよび繊維の調製に用いる流動性導電性ポリマー混合物であって、

(a) 塩基型のポリアニリンと、

(b) 少なくとも1個のスルホン酸基の他に、第二の水素結合官能基を有するスルホン酸と、

(c) 5以下で、かつスルホン酸の pK_a よりもかなり高い pK_a を有する酸溶媒

との反応物であるポリマー混合物。

【請求項2】 ポリアニリンがそのロイコ塩基型の ^{13}C NMRスペクトルでわずかに2本の顕著なピークを示すものであることを特徴とする請求項1に記載の流動性混合物。

【請求項3】 ポリアニリンがエメラルド塩基型であることを特徴とする請求項1または2に記載の流動性混合物。

【請求項4】 脂肪族スルホン酸が環構造を全く有さないことを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の流動性混合物。

【請求項5】 脂肪族スルホン酸が高重合体を形成することができることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の流動性混合物。

【請求項6】 スルホン酸の前記官能基がカルボニル、アミド、アミノおよびヒドロキシル基のいずれかであることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の流動性混合物。

【請求項7】 スルホン酸の前記官能基がアミドまたはカルボニル基のいずれかであることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の流動性混合物。

【請求項8】 脂肪族スルホン酸が2-アクリルアミド-2-メチルー1-プロパンスルホン酸 (AMPSA) であることを特徴とする請求項1または2に記載の流動性混合物。

【請求項9】 脂肪族スルホン酸がN-(2-アセトアミド)-2-アミノエタンスルホン酸 (ACES)、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-2-アミノエタンスルホン酸 (BES)、3-(アミノチオ)-1-プロパ

ンスルホン酸、3-〔ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ〕-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸、3-〔(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)アミノ〕-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸およびAMP SAの水素化誘導体のいずれかであることを特徴とする請求項1または2に記載の流動性混合物。

【請求項10】 混合物中のスルホン酸の比がポリアニリン中の窒素原子数に対して0.3～1.0であることを特徴とする請求項1～9の何れかに記載の流動性混合物。

【請求項11】 酸溶媒のpKaが4以下であることを特徴とする請求項1～10の何れかに記載の流動性混合物。

【請求項12】 酸溶媒のpKaが3以下であることを特徴とする請求項1～10に記載の流動性混合物。

【請求項13】 酸溶媒のpKaが2以下であることを特徴とする請求項1～10の何れかに記載の流動性混合物。

【請求項14】 酸溶媒のpKaが1.5以下であることを特徴とする請求項1～10の何れかに記載の流動性混合物。

【請求項15】 酸溶媒のpKaがスルホン酸のpKaよりも少なくとも0.5単位大きいことを特徴とする請求項1～14の何れかに記載の流動性混合物。

【請求項16】 酸溶媒がカルボン酸であることを特徴とする請求項1～15の何れかに記載の流動性混合物。

【請求項17】 酸溶媒がハロゲン置換基(—Cl、—Fまたは—CN)を有するカルボン酸であることを特徴とする請求項1～15の何れかに記載の流動性。

【請求項18】 酸溶媒がジクロロ酢酸であることを特徴とする請求項1～15の何れかに記載の流動性混合物。

【請求項19】 酸溶媒がトリクロロ酢酸、ブromo酢酸、クロロ酢酸、シアノ酢酸、ピルビン酸、2-クロロプロピオン酸、2-ケト酪酸、2-クロロ酪酸、2-オクソ-3-メチルペンタン酸、リン酸、蟻酸、アクリル酸および酢酸の

いずれかであることを特徴とする請求項請求項1～15の何れかに記載の流動性混合物。

【請求項20】 請求項1～19に記載した流動性混合物を調製し、混合物を競合溶媒の作用に曝すことによって競合溶媒を除去することからなる導電性ポリマー繊維、フィルムまたはコーティングを製造する方法。

【請求項21】 請求項1～19の何れかに記載した流動性混合物を調製し、混合物を紡糸口金の開口部を通して競合溶媒槽に吐出させることからなる湿式スピニング法であるポリアニリン繊維の製造法。

【請求項22】 得られたフィラメントを同時に引き延ばすか、別途引き延ばすことからなる請求項21に記載の方法。

【請求項23】 フィラメントを室温で引き延ばすことを特徴とする請求項22に記載の方法。

【請求項24】 フィラメントを90～100℃の温度範囲で引き延ばすことを特徴とする請求項22に記載の方法。

【請求項25】 競合溶媒がアセトン、メチルイソブチルケトンまたは酢酸ブチルであることを特徴とする請求項20～24の何れかに記載の方法。

【請求項26】 請求項1～19の何れかに記載した流動性混合物を調製し、混合物を基材上に少なくとも1層になるように適用し、層または各層を競合溶媒に曝し、ついで乾燥させることからなるポリアニリンコーティング基材を製造する方法。

【請求項27】 請求項1～19の何れかに記載した流動性混合物を調製し、混合物を基材上に少なくとも1層になるように適用し、層または各層を競合溶媒に曝し、基材からコーティングを剥がし、ついで乾燥させることからなるポリアニリンフィルムを製造する方法。

【請求項28】 請求項1～19何れかに記載した流動性混合物を調製し、混合物を基材上に少なくとも1層になるようにし、層または各層を競合溶媒に曝し、ついで乾燥させた後基材からコーティングを剥がすことからなるポリアニリンフィルムを製造する方法。

【請求項29】 競合溶媒がアセトン、メチルイソブチルケトンまたは酢酸

ブチルであることを特徴とする請求項27または28に記載の方法。

【請求項30】 フィルムが一方の軸方向または両軸方向に引き延ばせることを特徴とする請求項27～29の何れかに記載の方法。

【請求項31】 フィルムが室温で引き延ばせることを特徴とする30に記載の方法。

【請求項32】 フィルムが100～110℃の温度範囲で引き延ばせることを特徴とする請求項31に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、導電性繊維、フィルムおよびコーティングの製造に用いる導電性ポリマー組成物、特にポリアニリンを基剤とする流動性組成物に関する。

【0002】

現在、スルホン酸を処理したポリアニリンのエメラルド塩基型は有用な空気安定性導電性ポリマーとして確立されている（ロイコ塩基型も有用である）が、従来の流動性組成物は固体含有量が比較的低い場合のみ良好なフィルムを形成するが、フィルムの延伸性は劣る。本発明は、湿式スピニング法で延伸性繊維の製造に用いることができる組成物を提供するものである。これらの組成物は、溶媒蒸発法のみで得られるよりもさらに急速に固形物が得られる競合溶媒を用いる工程で、フィルムおよびコーティングを製造する場合にも有用である。

【0003】

本発明に係わるポリマー組成物は、

- (a) 塩基型のポリアニリンと、
- (b) 少なくとも1個のスルホン酸基の他に第二の水素結合官能基を有する脂肪族スルホン酸と、
- (c) 25℃の水溶液中で pK_a が5以下で、かつスルホン酸の pK_a よりもかなり高い（より陽性）酸性溶媒との反応物である。

【0004】

本発明は理論に依存せず、また理論にとらわれるつもりもないが、スルホン酸はドーパントとして作用し、ポリアニリンに導電性を与えるのみならず、溶媒和剤として作用し、ポリマーの“溶解度”を向上させる（混合物は真の（完全に溶媒和した）溶液ではなく、ある場合には少なくとも部分的には安定な分散物であると考えられ、それを形成させる場合に攪拌工程が必要であることから、溶解度を逆コンマで表示した）。また、脂肪族スルホン酸は、現在広く使用されている嵩の大きいスルホン酸（ドデシルベンゼンスルホン酸およびカンファー-10-スルホン酸）と比較して、流動性および導電性に望ましいと予想されるポリアニリン分子の整列を阻害する力が弱いと考えられる。

【0005】

ポリアニリンはできるだけ側鎖およびその他の欠陥のないことが望ましく、W
O 9 5 / 2 3 8 2 2に記載されているように、ロイコ塩基型の¹³C NMRスペ
クトルでわずか2本のピークを示すものが望ましい。繊維および延伸フィルムの
製造に用いる場合は、通常分子量の大きいものが望ましいが、コーティングの製
造に用いる場合には必ずしもそうであるとは限らない。

【0006】

ポリアニリンは、エメラルド塩基型であることが望ましい。さもなくば、ロイ
コ塩基型を用いることもできるが、この場合ほとんどの用途で最終的にエメラル
ド型に酸化する必要がある。

【0007】

脂肪酸スルホン酸は樹構造（特に芳香族環）が完全にフリーであることが望
ましく、他の大きい置換基のないのが理想的である。高重合化脂肪酸スルホン
酸または高重合化可能脂肪酸スルホン酸は、ポリアニリンからの浮きだしにく
いので望ましい。分子量の大きいものは、望ましくない。望ましい官能基は、カル
ボニル、アミド、アミノおよびヒドロキシル基であり、特にアミドおよびカル
ボニル基が望ましい。

【0008】

市販されており、適していると考えられる脂肪酸スルホン酸は、
2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸 (AMPSA)
 $[H_2C=CH-CO-NH-C(CH_3)_2-CH_2-SO_3H]$ （この酸の水素
化誘導体も使用することができる）、
N-(2-アセトアミド)-2-アミノエタンスルホン酸 (ACES)
 $[H_2N-CO-CH_2-NH-CH_2-CH_2-SO_3H]$ 、
N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-2-アミノエタンスルホン酸 (BE
S)
 $[(HO-CH_2-CH_2-)_2N-CH_2-CH_2-SO_3H]$ 、
3-(アミノチオ)-1-プロパンスルホン酸
 $[H_2N-(C=NH)-S-(CH_2)_3-SO_3H]$ 、

3-〔ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ〕-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸

〔 $(\text{HOCH}_2-\text{CH}_2-)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 〕および
3-〔(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)アミノ〕-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸

〔 $\text{HOCH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 〕
である。

これらのうち、ACES、特にAMP SA (およびそのオリゴマー) が望ましい。

〔0009〕

脂肪族スルホン酸の pK_a 値は測定が困難であり、容易には評価することができないが、いずれの化合物も pK_a 値が1以下であり、多くの場合0以下であると推定される。

〔0010〕

混合物中のスルホン酸の比は通常範囲で変動してもよいが、多くの場合ポリアニリン中の窒素原子数に対して0.3~1.0の範囲が適切である。

〔0011〕

酸溶媒の pK_a は4以下であり、特に3以下、または2であってもよいし、1.5であってもよい。とくに、スルホン酸の pK_a よりも少なくとも0.5単位大きい(さらに陽性)ことが望ましい。これらの規準に合うカルボン酸、特にハロゲン(=C1、=Fまたは=CNを意味する)で置換されたカルボン酸が望ましい。常温で液体か、またはそれ以上あまり高くない温度で液体である酸溶媒が望ましい。最も望ましい酸溶媒は、ジクロロ酢酸($\text{pK}_a=1.48$ 、融点1.1℃)である。その他の代表的な酸溶媒およびそれらの pK_a (および融点)は、下表の通りである。

〔0012〕

【表1】

| 酸溶媒 | p K _a | 融点 (°C) |
|------------------|------------------|---------|
| ブロモ酢酸 | 2.69 | 51 |
| クロロ酢酸 | 2.85 | 64 |
| シアノ酢酸 | 2.45 | 68 |
| ピルビン酸 | 2.39 | 12 |
| 2-クロロプロピオン酸 | 2.83 | # |
| 2-ケト酪酸 | 2.5 | 34 |
| 2-クロロ酪酸 | 2.86 | # |
| 2-オクソ-3-メチルペンタン酸 | 2.3 | 14 |
| リン酸 | 1.3 | # |
| 蟻酸 | 3.75 | 8 |
| アクリル酸 | 4.2 | 13 |
| 酢酸 | 4.7 | 17 |

融点の測定は困難

本発明に係わる混合物は、このような酸溶媒を1種類以上含んでもよい。また、別の溶媒（希釈剤）および／または繊維、フィルムまたはコーティングに取り込まれるホストポリマーを含んでもよい。塩化リチウム（またはその他の無機電解質）を含まないのが望ましい。本発明に係わる流動性混合物は緑色で、ポリアニリンがプロトン化していることを示している。

【0013】

本発明は、混合物を競合溶媒、すなわち混合物中の酸溶媒は容易に溶けるが、ポリアニリンは溶け難い液体の作用に曝すことにより、上記の混合物から酸溶媒を除去する工程を特徴とする繊維、フィルムおよびコーティングの製造法を含む。

【0014】

我々は、特定のエステルおよびケトン、特にアセトン、メチルイソブチルケトンおよび酢酸ブチルが有効で適当な競合溶媒であることを発見した。通常その後の加工のために酸溶媒の一部が残っていることが望ましく（可塑剤）、あまりにも急速な凝固は最適構造のためによくないことから、水は工程によって効果が高すぎる。しかし、アルコール、ケトンおよびエステルの水溶液は、使用することができる。

したがって、本発明は、

1. 前記の混合物を紡糸口金の開口部を通して競合溶媒槽に吐出させ、得られたフィラメントを同時に引き延ばすか、別途引き延ばすことからなるポリアニリン繊維の製造工程、すなわち湿式スピニング工程と、

2. 前記の混合物を少なくとも1層になるように基材の表面に適用し、その層または各層を競合溶媒に曝し、最後にコーティング物を乾燥することからなるポリアニリン被覆基材の製造工程と、

3. 前記のコーティング物を基材から剥がし（乾燥前または乾燥後）、一方の軸方向または両軸方向に引き延ばすことからなるポリアニリンフィルムの製造工程を含む、

【0015】

繊維およびフィルムは、低温（室温）または約150℃までの高温下で引き延ばすことができる。本発明では、80～120℃の温度範囲で引き延ばすことが望ましく、特に繊維は90～100℃で、フィルムは100～110℃で引き延ばすのがさらに望ましく、これらの温度範囲の最高温度で引き延ばすのが最も望ましい。

（実施例）

以下の実施例で述べる出発原料のポリアニリンはWO95/23822で開示されている方法にしたがって調製したエメラルド塩基であり、そこで開示されている方法で測定した分子量（Mp）は約150,000ダルトンである。

実施例1

ゲル化を防ぐため、グローブボックス内の乾燥窒素気流下で、ポリアニリン（3.467g）をAMP SA（4.533g、ポリアニリンの窒素原子100個あたり57モル）とともに乳鉢で粉碎した。粉碎した混合物をジクロロ酢酸（92.0g）に加え、固形物の含有量が8重量%（または、酸の比重が約1.5の場合、約12%w/v）の混合液を得た。Ultraturraxホモジナイザーを用い、混合液を20,000rpmで10分間ホモジナイズした。ホモジナイズ/プロトン化は、かなりの発熱をともなう。

【0016】

得られた暗緑色の混合液を、表面をよく磨いた直径12.5mmのシリコンウエ

ハーに流し込み、80℃のオーブン中で約24時間乾燥させた。乾燥したフィルムを基材から剥がした。フィルムの厚さは0.2020.004mmで、4-ワイヤープローブで測定した電気伝導度は1776 S/cmであった。バー部分の長さが25mmで幅が4.0mmのダンベルでこのフィルムを打ち抜き、ストレッチングリグに結んだ。これを110℃まで加熱し、応力が6.0Nに達するまでゆっくりと引っ張った。そのときの試料のバー部分は長さは58mm（伸張率130%）、厚さは0.1140.004mm、幅は2.7mm、その長軸方向の電気伝導度は540 S/cmであった。

【0017】

実施例2

ポリアニリン（0.632g）をAMP SA（0.868g、窒素原子100個あたり60モル）とともに粉砕し、ジクロロ酢酸（28.5g）に加え、大気雰囲気下で上記と同様にホモジナイズし、固形物の含有量が5重量%の混合液を得た。この場合、ゲル化は起こらなかった。得られた混合液を、上記と同様にシリコンウエハーに流し込み、室温のアセトンに10分間浸漬し、ジクロロ酢酸の一部を溶解させてコーティングを「凝集」させた。基材から剥がす前に80℃のオーブン中で一夜乾燥させ、前記と同様にダンベルで打ち抜いた。

【0018】

鋳型フィルムの電気伝導度は、16813 S/cmであった。初期断面積4mm x 0.16mmの試料を、室温で5.5N以上の負荷がかからないよう約1mm/分の割合で引っ張った。数分で、伸張率115%、ストレッチングリグからはずしたときの反発収縮率100%が得られた。ストレッチングを行った後の断面積は2mm x 0.11mmで、長軸方向の電気伝導度は34435 S/cmであった。試料を再度ストレッチングリグに載せ、110℃で5.5Nの負荷をかけた。10分後の電気伝導度は40840 S/cm、1時間後の電気伝導度は45940 S/cm、3時間後の電気伝導度は45040 S/cmであった。伸張率が115%の断面積は、2.7mm x 0.10mmであった。残留溶媒はこの焼き純しの過程で失われたものと思われ、伸縮性の顕著な低下が認められた。

【0019】

伸縮試験を行わなかった試料についても、110℃で焼き鈍しを行った（1時間）。その結果、電気伝導度が徐々に低下した。

【0020】

実施例3

ポリアニリン（1.517g）をAMP SA（2.083g、窒素原子100個あたり60モル）とともに粉碎し、窒素気流下、20,000rpmで撹拌しながら、一般に前記と同様に5分間でジクロロ酢酸（36.4g）に加えた。さらに10分間撹拌を続け、固形物の含有量が9%（約1.5w/v%）の混合液を得た。底に140mのフィルターと直径150mの単口紡糸口金を設けた直径25mmの円筒状ドープポットに、この混合液を直ちに（冷却することなく）移した。ポットをグローブボックスから出し、直ちにその先端に窒素ガス供給管を取り付けた。ポットの周囲に電気加熱テープを巻き、その底をシリンダー中に入れた2Lの酢酸ブチル中に浸漬し、混合液の温度を50.5℃に上げ、その温度に保った。ポット内の窒素ガス圧を0.7MPa（100psi）に上げて連続フィラメントを回転させ、フィラメントを酢酸ブチル中に10分間置いた後、風乾させた。

【0021】

マイクロメーターで測定したフィラメントの直径は、0.200.01mmであった。走査型電子顕微鏡で観察（液体窒素温度で破断した表面の観察を含む）したところ、平滑な円柱状で、空隙または顆粒は認められなかった。フィラメントの長軸方向の電気伝導度は、709S/cmであった。

【0022】

室温で、約1mm/分の割合で長さ10mmのフィラメントを引っ張り、長さ50mm、断面積0.100.01mmの均一な繊維を得た。その電気伝導度は810200S/cmで、抗張力は約45MPaであった（加重0.4N）。

【0023】

実施例4

この実施例は、酢酸ブチルの代わりにアセトンを用いたことを除き、実施例3

と同様に行った。

【0024】

フィラメントの直径（生成時）は0.260.01mmで、長軸方向の電気伝導度は908S/cmであった。

【0025】

長さ10mmのフィラメントを上記と同様に引っ張り、長さ80mm、断面積0.090.01mmの均一な繊維を得た。その電気伝導度は1014200S/cmで、抗張力は約60MPaであった（加重0.41N）。

【0026】

実施例5

実施例4と同様にフィラメントを調製した。この場合のフィラメントの直径（生成時—製造条件に極めて敏感）は0.15mmで、電気伝導度は前記と同様に約90S/cmであった。

【0027】

長さ29mmのフィラメントを90℃に熱し、10分間均一な力で引っ張り、長さ185mmの繊維を得た。この繊維の直径は0.0590.02mmで、長軸方向の電気伝導度は1950180S/cmであった。

【0028】

実施例6

前記と同様にポリアニリンのエメラルド塩基、AMP SAおよびジクロロ酢酸を用いて溶液を調製した。この場合のポリアニリン中の窒素原子100個あたりAMP SAは50モルとし、固形物含有量は1.5重量%とした。5分間ホモジナイズした後、典型的な実験用遠心分離器を用いて4500rpmで30分間遠心分離した。市販の回転式コーティング装置を用い、コーティング表面の中心に対して垂直な軸の回転速度を1700rpmとして、表面を覆うに十分な量の溶液で平坦なガラス板をコーティングし、回転させながら赤外線ランプで120℃に加熱して乾燥させ（約3分間）、"a-ステップ"プロフィロメータで測定したとき厚さ0.07mのコーティングを得た。フィルムの電気伝導度は60S/cm、シート抵抗は800ohm/cm²、550nmにおける光透過度は95%であった。

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成11年11月29日(1999. 11. 29)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】導電性ポリマー組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 コーティング、フィルムおよび繊維の調製に用いる流動性導電性ポリマー混合物であって、

(a) 塩基型のポリアニリンと、

(b) 環状構造がなく、少なくとも1個のスルホン酸基の他に、第二の水素結合官能基を有する脂肪族スルホン酸と、の反応物と、

(c) pKaが5以下で、かつスルホン酸のpKaよりもかなり高いpKaを有する酸溶液、を組み合わせさせたポリマー混合物。

【請求項2】 ポリアニリンがそのロイコ塩基型の¹³C NMRスペクトルでわずか2本の顕著なピークを示すものであることを特徴とする請求項1に記載の流動性混合物。

【請求項3】 ポリアニリンがエメラルド塩基型であることを特徴とする請求項1または2に記載の流動性混合物。

【請求項4】 脂肪族スルホン酸が高重合体を形成することができることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の流動性混合物。

【請求項5】 スルホン酸の前記官能基がカルボニル、アミド、アミノおよびヒドロキシル基のいずれかであることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の流動性混合物。

【請求項6】 スルホン酸の前記官能基がアミドまたはカルボニル基のいずれかであることを特徴とする請求項請求項1～4の何れかに記載の流動性混合物。

【請求項7】 脂肪族スルホン酸が2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸 (AMP SA) であることを特徴とする請求項1または2に記載の流動性混合物。

【請求項8】 脂肪族スルホン酸がN-(2-アセトアミド)-2-アミノエタンスルホン酸 (ACES)、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-2-アミノエタンスルホン酸 (BES)、3-(アミジノチオ)-1-プロパンスルホン酸、3-[ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸、3-[(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸およびAMP SAの水素化誘導体のいずれかであることを特徴とする請求項1または2に記載の流動性混合物。

【請求項9】 混合物中のスルホン酸の比がポリアニリン中の窒素原子数に対して0.3~1.0であることを特徴とする請求項1~8の何れかに記載の流動性混合物。

【請求項10】 酸溶媒のpKaが4以下であることを特徴とする請求項1~9の何れかに記載の流動性混合物。

【請求項11】 酸溶媒のpKaが3以下であることを特徴とする請求項1~9に記載の流動性混合物。

【請求項12】 酸溶媒のpKaが2以下であることを特徴とする請求項1~9の何れかに記載の流動性混合物。

【請求項13】 酸溶媒のpKaが1.5以下であることを特徴とする請求項1~9の何れかに記載の流動性混合物。

【請求項14】 酸溶媒のpKaがスルホン酸のpKaよりも少なくとも0.5単位大きいことを特徴とする請求項1~13の何れかに記載の流動性混合物。

【請求項15】 酸溶媒がカルボン酸であることを特徴とする請求項1~14の何れかに記載の流動性混合物。

【請求項16】 酸溶媒がハロゲン置換基(-Cl、-Fまたは-CN)を有するカルボン酸であることを特徴とする請求項1~14の何れかに記載の流動

性。

【請求項17】 酸溶媒がジクロロ酢酸であることを特徴とする請求項1～14の何れかに記載の流動性混合物。

【請求項18】 酸溶媒がトリクロロ酢酸、ブromo酢酸、クロロ酢酸、シアノ酢酸、ピルビン酸、2-クロロプロピオン酸、2-ケト酪酸、2-クロロ酪酸、2-オクソ-3-メチルペンタン酸、リン酸、蟻酸、アクリル酸および酢酸のいずれかであることを特徴とする請求項請求項1～14の何れかに記載の流動性混合物。

【請求項19】 請求項1～18に記載した流動性混合物を調製し、混合液の作用に曝すことによって酸溶媒を除去することからなり、該酸は液に容易に溶解するが、ポリアニリンは実質的に不溶である、導電性ポリマー繊維、フィルムまたはコーティングを製造する方法。

【請求項20】 請求項1～18の何れかに記載した流動性混合物を調製し、混合物を紡糸口金の開口部を通して液体槽、該酸は液に容易に溶解するが、ポリアニリンは実質的に不溶である、に吐出させることからなる湿式スピニング法であるポリアニリン繊維の製造法。

【請求項21】 得られたフィラメントを同時に引き延ばすか、別途引き延ばすことからなる請求項20に記載の方法。

【請求項22】 フィラメントを室温で引き延ばすことを特徴とする請求項21に記載の方法。

【請求項23】 フィラメントを90～100℃の温度範囲で引き延ばすことを特徴とする請求項21に記載の方法。

【請求項24】 該液体がアセトン、メチルイソブチルケトンまたは酢酸ブチルであることを特徴とする請求項19～23の何れかに記載の方法。

【請求項25】 請求項1～18の何れかに記載した流動性混合物を調製し、混合物を基材上に少なくとも1層になるように適用し、層または各層を、酸は液に容易に溶解するが、ポリアニリンは実質的に不溶である液体に曝し、ついで乾燥させることからなるポリアニリンコーティング基材を製造する方法。

【請求項26】 請求項1～18の何れかに記載した流動性混合物を調製し

、混合物を基材上に少なくとも1層になるように適用し、層または各層を、酸は液に容易に溶解するが、ポリアニリンは実質的に不溶である液体に曝し、基材からコーティングを剥がし、ついで乾燥させることからなるポリアニリンフィルムを製造する方法。

【請求項27】 請求項1～18何れかに記載した流動性混合物を調製し、混合物を基材上に少なくとも1層になるようにし、層または各層を、酸は液に容易に溶解するがポリアニリンは実質的に不溶である液体に曝し、ついで乾燥させた後基材からコーティングを剥がすことからなるポリアニリンフィルムを製造する方法。

【請求項28】 液体がアセトン、メチルイソブチルケトンまたは酢酸ブチルであることを特徴とする請求項26または請求項27に記載の方法。

【請求項29】 フィルムが一方の軸方向または両軸方向に引き延ばせることを特徴とする請求項26～28に記載の方法。

【請求項30】 フィルムが室温で引き延ばせることを特徴とする請求項29に記載の方法。

【請求項31】 フィルムが100～110℃の温度範囲で引き延ばせることを特徴とする請求項30に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、導電性繊維、フィルムおよびコーティングの製造に用いる導電性ポリマー組成物、特にポリアニリンを基剤とする流動性組成物に関する。

現在、スルホン酸を処理したポリアニリンのエメラルド塩基型は有用な空気安定性導電性ポリマーとして確立されている（ロイコ塩基型も有用である）が、従来の流動性組成物は固体含有量が比較的低い場合のみ良好なフィルムを形成するが、フィルムの延伸性は劣る。本発明は、混式スピニング法で延伸性繊維の製造に用いることができる組成物を提供するものである。これらの組成物は、溶媒蒸発法のみで得られるよりもさらに急速に固形物が得られる競合溶媒を用いる工程で、フィルムおよびコーティングを製造する場合にも有用である。

本発明に係わるポリマー組成物は、

(a) 塩基型のポリアニリンと、

- (b) 環状構造がなく、少なくとも1個のスルホン酸基の他に第二の水素結合官能基を有する脂肪族スルホン酸と、
- (c) 25℃の水溶液中でpKaが5以下で、かつスルホン酸のpKaよりもかなり高い（より陽性）酸性溶媒との反応物である。

本発明は理論に依存せず、また理論にとらわれるつもりもないが、スルホン酸はドーパントとして作用し、ポリアニリンに導電性を与えるのみならず、溶媒和剤として作用し、ポリマーの“溶解度”を向上させる（混合物は真の（完全に溶媒和した）溶液ではなく、ある場合には少なくとも部分的には安定な分散物であると考えられ、それを形成させる場合に攪拌工程が必要であることから、溶解度を逆コンマで表示した）。また、脂肪族スルホン酸は、現在広く使用されている嵩の大きいスルホン酸（ドデシルベンゼンスルホン酸およびカンファー-10-スルホン酸）と比較して、流動性および導電性に望ましいと予想されるポリアニリン分子の整列を阻害する力が弱いと考えられる。

ポリアニリンはできるだけ側鎖およびその他の欠陥のないことが望ましく、WO95/23822に記載されているように、ロイコ塩基型の¹³C NMRスペクトルでわずか2本のピークを示すものが望ましい。繊維および延伸フィルムの製造に用いる場合は、通常分子量の大きいものが望ましいが、コーティングの製造に用いる場合には必ずしもそうであるとは限らない。

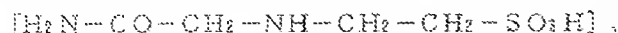
ポリアニリンは、エメラルド塩基型であることが望ましい。さもなくば、ロイコ塩基型を用いることもできるが、この場合ほとんどの用途で最終的にエメラルド型に酸化する必要がある。

脂肪族スルホン酸は、嵩の大きい置換基のないのが理想的である。高重合化脂肪族スルホン酸または高重合化可能脂肪族スルホン酸は、ポリアニリンからの浮きだしにくいので望ましい。分子量の大きいものは、望ましくない。望ましい官能基は、カルボニル、アミド、アミノおよびヒドロキシル基であり、特にアミドおよびカルボニル基が望ましい。

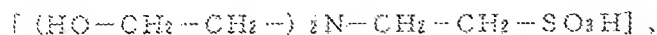
市販されており、適していると考えられる脂肪族スルホン酸は、
2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸（AMP SA）
[H₂C=CH-CO-NH-C(CH₃)₂-CH₂-SO₃H]（この酸の水素

化誘導体も使用することができる)。

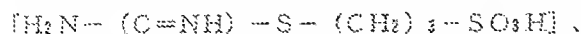
N-(2-アセトアミド)-2-アミノエタンスルホン酸 (ACES)



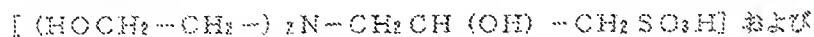
N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-2-アミノエタンスルホン酸 (BES)



3-(アミノチオ)-1-プロパンスルホン酸



3-[ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸



3-[(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸



である。

これらのうち、ACES、特にAMP SA (およびそのオリゴマー) が望ましい

。脂肪族スルホン酸のpKa値は測定が困難であり、容易には評価することができないが、いずれの化合物もpKa値が1以下であり、多くの場合0以下であると推定される。

混合物中のスルホン酸の比は通常の範囲で変動してもよいが、多くの場合ボリアニリン中の窒素原子数に対して0.3~1.0の範囲が適切である。

酸溶媒のpKaは4以下であり、特に3以下、または2であつてもよいし、1.5であつてもよい。とくに、スルホン酸のpKaよりも少なくとも0.5単位大きい(さらに陽性)ことが望ましい。これらの規準に合うカルボン酸、特にハロゲン(-Cl、-Fまたは-CNを意味する)で置換されたカルボン酸が望ましい。常温で液体か、またはそれ以上あまり高くない温度で液体である酸溶媒が望ましい。最も望ましい酸溶媒は、ジクロロ酢酸(pKa=1.48、融点11℃)である。その他の代表的な酸溶媒およびそれらのpKa(および融点)は

、下差の通りである。

【表1】

| 酸溶媒 | pKa | 融点 (°C) |
|------------------|------|---------|
| プロモ酢酸 | 2.69 | 51 |
| クロロ酢酸 | 2.85 | 64 |
| シアノ酢酸 | 2.45 | 68 |
| ピルビン酸 | 2.39 | 12 |
| 2-クロロプロピオン酸 | 2.83 | # |
| 2-ケト酪酸 | 2.5 | 34 |
| 2-クロロ酪酸 | 2.86 | # |
| 2-オクソ-3-メチルペンタン酸 | 2.3 | 14 |
| リン酸 | 1.3 | # |
| 蟻酸 | 3.75 | 8 |
| アクリル酸 | 4.2 | 13 |
| 酢酸 | 4.7 | 17 |

融点の測定は困難

本発明に係わる混合物は、このような酸溶媒を1種類以上含んでもよい。また、別の溶媒（希釈剤）および／または繊維、フィルムまたはコーティングに取り込まれるホストポリマーを含んでもよい。塩化リチウム（またはその他の無機電解質）を含まないのが望ましい。本発明に係わる流動性混合物は緑色で、ポリアニリンがプロトン化していることを示している。

本発明は、混合物を競合溶媒、すなわち混合物中の酸溶媒は容易に溶けるが、ポリアニリンは溶解難い液体の作用に曝すことにより、上記の混合物から競合溶媒を除去する工程を特徴とする繊維、フィルムおよびコーティングの製造法を含む。

我々は、特定のエステルおよびケトン、特にアセトン、メチルイソブチルケトンおよび酢酸ブチルが有効で適当な競合溶媒であることを発見した。通常その後の加工のために酸溶媒の一部が残っていることが望ましく（可塑剤）、あまりにも急速な凝固は最適構造のためによくないことから、水は工程によって効果が高すぎる。しかし、アルコール、ケトンおよびエステルの水溶液は、使用することができる。

したがって、本発明は、

1. 前記の混合物を紡糸口金の開口部を通して競合溶媒槽に吐出させ、得られたフィラメントを同時に引き延ばすか、別途引き延ばすことからなるポリアニリン繊維の製造工程、すなわち湿式スピニング工程と、

2. 前記の混合物を少なくとも1層になるように基材の表面に適用し、その層または各層を競合溶媒に曝し、最後にコーティング物を乾燥することからなるポリアニリン被覆基材の製造工程と、

3. 前記のコーティング物を基材から剥がし（乾燥前または乾燥後）、一方の軸方向または両軸方向に引き延ばすことからなるポリアニリンフィルムの製造工程を含む。

繊維およびフィルムは、低温（室温）または約150℃までの高湿下で引き延ばすことができる。本発明では、80～120℃の温度範囲で引き延ばすことが望ましく、特に繊維は90～100℃で、フィルムは100～110℃で引き延ばすのがさらに望ましく、これらの温度範囲の後2つの温度範囲の最高温度で引き延ばすのが最も望ましい。

（実施例）

以下の実施例で述べる出発原料のポリアニリンはWO95/23822で開示されている方法にしたがって調製したエメラルド塩基であり、そこで開示されている方法で測定した分子量（Mp）は約150,000ダルトンである。

実施例1

ゲル化を防ぐため、グローブボックス内の乾燥窒素気流下で、ポリアニリン（3.467g）をAMP SA（4.533g、ポリアニリンの窒素原子100個あたり57モル）とともに乳鉢で粉碎した。粉碎した混合物をジクロロ酢酸（92.0g）に加え、固形物の含有量が8重量%（または、酸の比重が約1.5の場合、約12%w/v）の混合液を得た。Ultraturraxホモジナイザーを用い、混合液を20,000rpmで10分間ホモジナイズした。ホモジナイズ/プロトン化は、かなりの発熱をともなう。得られた暗緑色の混合液を、表面をよく磨いた直径125mmのシリコンウエハーに流し込み、80℃のオープン中で約24時間乾燥させた。乾燥したフィルムを基材から剥がした。フィルムの厚さは0.2020.004mmで、4-ワイヤープローブで測定した電気伝導

度は 1776 S/cm であった。バー部分の長さが 25 mm で幅が 4.0 mm のダンベルでこのフィルムを打ち抜き、ストレッチングリグに嵌んだ。これを 110°C まで加熱し、応力が 6.0 N に達するまでゆっくりと引っ張った。そのときの試料のバー部分は長さ 58 mm （伸張率 130% ）、厚さは 0.1140 、 0.04 mm 、幅は 2.7 mm 、その長軸方向の電気伝導度は 540 S/cm であった。

実施例2

ポリアニリン（ 0.632 g ）をAMP SA（ 0.868 g 、窒素原子 100 個あたり 60 モル）とともに粉碎し、ジクロロ酢酸（ 28.5 g ）に加え、大気雰囲気下で上記と同様にホモジナイズし、固形物の含有量が 5 重量%の混合液を得た。この場合、ゲル化は起こらなかった。得られた混合液を、上記と同様にシリコンウエハーに流し込み、室温のアセトンに 10 分間浸漬し、ジクロロ酢酸の一部を溶解させてコーティングを「凝集」させた。

基材から剥がす前に 80°C のオーブン中で一夜乾燥させ、前記と同様にダンベルで打ち抜いた。鋸型フィルムの電気伝導度は、 16813 S/cm であった。初期断面積 $4\text{ mm} \times 0.16\text{ mm}$ の試料を、室温で 5.5 N 以上の負荷がかからないよう約 1 mm/分 の割合で引っ張った。数分で、伸張率 115% 、ストレッチングリグからはずしたときの反発収縮率 100% が得られた。ストレッチングを行った後の断面積は $3\text{ mm} \times 0.11\text{ mm}$ で、長軸方向の電気伝導度は 34435 S/cm であった。試料を再度ストレッチングリグに載せ、 110°C で 5.5 N の負荷をかけた。10分後の電気伝導度は 40840 S/cm 、1時間後の電気伝導度は 45940 S/cm 、3時間後の電気伝導度は 45040 S/cm であった。伸張率が 115% の断面積は、 $2.7\text{ mm} \times 0.10\text{ mm}$ であった。残留溶媒はこの焼き鈍しの過程で失われたものと思われ、伸縮性の顕著な低下が認められた。

伸縮試験を行わなかった試料についても、 110°C で焼き鈍しを行った（1時間）。その結果、電気伝導度が徐々に低下した。

実施例3

ポリアニリン（ 1.517 g ）をAMP SA（ 2.083 g 、窒素原子 100

個あたり60モル)とともに粉碎し、窒素気流下、20,000rpmで撹拌しながら、一般に前記と同様に5分間でジクロロ酢酸(36.4g)に加えた。さらに10分間撹拌を続け、固形物の含有量が9%(約15w/v%)の混合液を得た。底に140mのフィルターと直径150mの単口紡糸口金を設けた直径25mmの円筒状ドープポットに、この混合液を直ちに(冷却することなく)移した。ポットをグローブボックスから出し、直ちにその先端に窒素ガス供給管を取り付けた。ポットの周囲に電気加熱テープを巻き、その底をシリンダー中に入れた2Lの冷酢酸ブチル中に浸漬し、混合液の温度を50.5℃に上げ、その温度に保った。ポット内の窒素ガス圧を0.7MPa(100psi)に上げて連続フィラメントを回転させ、フィラメントを酢酸ブチル中に10分間置いた後、風乾させた。

マイクロメーターで測定したフィラメントの直径は、0.300.01mmであった。走査型電子顕微鏡で観察(液体窒素温度で破断した表面の観察を含む)したところ、平滑な円柱状で、空隙または顆粒は認められなかった。フィラメントの長軸方向の電気伝導度は、709S/cmであった。

室温で、約1mm/分の割合で長さ10mmのフィラメントを引っ張り、長さ50mm、断面積0.100.01mmの均一な繊維を得た。その電気伝導度は810200S/cmで、抗張力は約45MPaであった(加重0.4N)。

実施例4

この実施例は、酢酸ブチルの代わりにアセトンを用いたことを除き、実施例3と同様に行った。

フィラメントの直径(生成時)は0.260.01mmで、長軸方向の電気伝導度は908S/cmであった。

長さ10mmのフィラメントを上記と同様に引っ張り、長さ80mm、断面積0.090.01mmの均一な繊維を得た。その電気伝導度は1014200S/cmで、抗張力は約60MPaであった(加重0.41N)。

実施例5

実施例4と同様にフィラメントを調製した。この場合のフィラメントの直径(生成時—製造条件に極めて敏感)は0.15mmで、電気伝導度は前記と同様に

約90 S/cmであった。

長さ29mmのフィラメントを90℃に熱し、10分間均一な力で引っ張り、長さ185mmの繊維を得た。この繊維の直径は0.0590.02mmで、長軸方向の電気伝導度は1950180 S/cmであった。

実施例6

前記と同様にポリアニリンのエメラルド塩基、AMP SAおよびジクロロ酢酸を用いて溶液を調製した。この場合のポリアニリン中の窒素原子100個あたりAMP SAは50モルとし、固形物含有量は1.5重量%とした。5分間ホジナイズした後、典型的な実験用遠心分離器を用いて4,500rpmで30分間遠心分離した。市販の回転式コーティング装置を用い、コーティング表面の中心に対して垂直な軸の回転速度を1700rpmとして、表面を覆うに十分な量の溶液で平坦なガラス板をコーティングし、回転させながら赤外ランプで120に加熱して乾燥させ（約3分間）、"a-ステップ"プロフィロメータで測定したとき厚さ0.07mのコーティングを得た。フィルムの電気伝導度は60 S/cm、シート抵抗は800 ohm/cm²、550nmにおける光透過度は95%であった。

【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | Inventor Application No. PCT/88 00/03241 |
|--|---|--|
| 1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 H01B1/12 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| 2. PRIOR ART Documents disclosed in prior art (as disclosed in the prior art) | | |
| IPC 5 H01B | | |
| Description searched with the minimum document to the extent that it is necessary to include in the fields searched | | |
| References have been searched during the international search phase of the process and, where pertinent, each item is cited | | |
| 3. NON-PATENT DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category | Number of documents with keywords, where appropriate, of the relevant passages | Referred to in the text |
| X | QAO YONG ET AL: "Effect of solvents and co-solvents on the processability of polyaniline: I. solubility and conductivity studies" PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON SCIENCE AND TECHNOLOGY OF SYNTHETIC METALS (ICSM'94), PART 1: SEOUL, SOUTH KOREA JUL 24-29 1994, vol. 49, no. 1-3 part 1, 24 July 1994, pages 187-190, XP002091335 Synth Met; Synthetic Metals; Polymers Mar 1 1995 Elsevier Science S.A., Lausanne, Switzerland | 1,3,5,7, 10-19,26 |
| A | see page 189, column 1, paragraph 4; table 1 | 20-25, 27-32 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are cited in the description of the invention. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are cited in the text. | | |
| * Special categories of cited documents: 1) document relating to a known state of the art which is not considered to be of particular relevance 2) earlier document but published on or after the international filing date 3) document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the published nature of an invention or other special reason (not specified) 4) documents relating to an international search, examination or other process 5) document published prior to the international filing date but after the priority date | | |
| 1) document published after the international filing date or priority date and is cited in the application but used to substantiate the invention or theory underlying the invention 2) document of a patent application the claimed invention cannot be distinguished from the disclosed invention or from an invention step when the document is considered relevant to the invention 3) document of a patent application the claimed invention cannot be distinguished from the disclosed invention or from an invention step when the document is considered relevant to the invention 4) document of a patent application the claimed invention cannot be distinguished from the disclosed invention or from an invention step when the document is considered relevant to the invention | | |
| Date of the actual completion of the international search | | Date of mailing of the international search report |
| 27 January 1999 | | 09/02/1999 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5010, Paternoster 2 NL-2000 AA Rijswijk Tel. (+31-70) 840 6000, fax (+31-70) 840 6001 Fax (+31-70) 840 6001 | | Authorized officer Shade, M |

Form PCT/ISA/210 Second edition (July 2000)

page 1 of 2

(26)

特查2001-528898

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/GB 92/03241

| Documents considered to be relevant | | |
|-------------------------------------|--|---|
| Category | Citation of document, with indication of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | DE 196 53 196 A (WANDU MACHINERY CO) 26 June 1997 see example 1 | 1,3,5,7, 10-16,19 20,21, 26-28 |
| A | US 5 262 125 A (MOSS MARY G ET AL) 16 November 1993 see the whole document | 1-32 |
| A | US 5 520 682 A (IKKALA OLLI ET AL) 28 May 1996 see the whole document | 1-30 |

Form PCT/IB2003/14 (Continuation of record sheet (July 1993))

page 2 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

as/first Application No.

PCT/JP 98/03241

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|---|--|
| SE 19653196 A | 25-06-1997 | CN 1158349 A JP 9183945 A | 01-09-1997 18-07-1997 |
| US 5252198 A | 15-11-1993 | NONE | |
| US 5520882 A | 28-05-1996 | AU 892858 B AU 2618398 A CA 2190598 A EP 0764332 A FI 964870 A WO 9534028 A JP 16501017 T | 02-07-1998 04-01-1998 14-12-1998 26-03-1997 23-01-1997 14-12-1996 27-01-1998 |

Form PCT/ISA/210: patent family member (May 1999)

フロントページの続き

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F1 | ナコード (参考) |
|----------------------------|--|-----------|-----------|
| H01B 1/12 | | H01B 1/12 | G |
| (89) 指定国 | EP, AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GR, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW | | |
| (72) 発明者 | モンクマン、 アンドリュウ、 ポール イギリス国 デーエル13 2ニューイー ウィアデイル スタンホープ フロント ストリート59 タイム トリー ハウス | | |
| (72) 発明者 | ボムフレット、 ステファーン、 ジョン イギリス国 デーエル13 2キュージュ イ カントリー ダーラム ビショップ オークランド フロステリー フロント ストリート 8 | | |
| Fターム (参考) | 4J032 CM051 CH027 EF037 EF047 EV236 GH05 GK01 GU02 4J038 BJ001 GA02 GA03 GA05 GA13 HA415 JA37 JC13 KA05 NA20 | | |